Ueber die

α- und γ-Sulfoisophtalsäure

und die

γ-Oxyisophtalsäure.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hermann Lönnies.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1881.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0165

Durch Oxydation des α-Metaxylolsulfamids erhielten Iles und Remsen (Berl. Berichte XI. 464 und 889) die Sulfamintoluylsäure, die weitere Oxydation derselben mittelst übermangansauren Kaliums führte sie, indem die durch Eindampfen concentrirte und entfärbte Oxydationsflüssigkeit mit Salzsäure versetzt wurde, zu dem sauren Kaliumsalz der Sulfaminisophtalsäure. Indem sie das Bariumsalz dieser Säure darstellten und dasselbe durch Kochen mit Schwefelsäure zerlegten, gewannen sie die freie Sulfaminisophtalsäure (Berl. Berichte XI. 464). Diese Säure wurde, um sie in die entsprechende Oxyisophtalsäure überzuführen, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, hierbei trat eine deutliche Ammoniakentwickelung auf, (Berl. Berichte XI. 580), so dass nach dem Aufhören derselben die Beendigung der Operation beurtheilt werden konnte. Die Stickstoffbestimmung, welche die genannten Chemiker bei späterer Gelegenheit mit der Sulfaminisophtalsäure vornahmen, ergab das unerwartete Resultat, dass niemals mehr als 0,2 Procent Stickstoff gefunden wurde (Berl. Berichte XIII. 348). Hierdurch fühlten sich Iles und Remsen veranlasst, jene fragliche Säure nunmehr als eine Sulfoisophtalsäure zu bezeichnen (Berl. Ber. XI. 2088).

Im Verlauf seiner weiteren Publicationen berichtigt sich Remsen dahin, dass, wenn das Metaxylolsulfamid in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat oxydirt werde, allerdings ein stickstoffhaltiges Oxydationsproduct entstehe, das aber kein Kalium enthalte und als Anhydro-Sulfaminisophtalsäure bezeichnet werden müsse; werde aber das Sulfamid oder die entsprechende Sulfamintoluylsäure in nicht alkalischer Lösung oxydirt, so werde das

stickstofffreie saure sulfoisophtalsaure Kaliumsalz erhalten (Berl. Berichte XI. 2087 und XII. 1437).

Auf Veranlassung des Herrn Professor Jacobsen wiederholte ich die Oxydation des α-Metaxylolsulfamids durch Kaliumpermanganat sowohl in alkalischer, als in nicht alkalischer Lösung.

Reines, bei genau 137° schmelzendes α-Metaxylolsulfamid wurde zunächst mit einer unzureichenden Menge Kaliumpermanganat zu der von Remsen und Iles beschriebenen Sulfamintoluylsäure oxydirt und diese reine, krystallisirte Säure nach den von Remsen angegebenen Mengenverhältnissen, sowohl mit als ohne Zusatz von Kaliumhydroxyd der weiteren Oxydation unterworfen. Es wurde aber in beiden Fällen das saure sulfaminisophtalsaure Kalium erhalten. Das Salz zeigte auf Platinblech erhitzt und längere Zeit geglüht einen feuerbeständigen Rückstand, welcher, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid und Alkohol versetzt, die krystallinische Ausscheidung von Kaliumplatinchlorid gab. Beim Erhitzen des Salzes mit Natronkalk wurde ein deutlicher Ammoniakgeruch wahrgenommen. Ferner wurde das saure sulphaminisophtalsaure Kalium mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Stunden lang erhitzt, dann wurde die saure Flüssigkeit filtrirt und zur Trockne verdampft. Der in Wasser gelöste Rückstand gab mit Nessler'schem Reagens einen starken, ziegelrothen Niederschlag, während das saure sulfaminisophtalsaure Kalium nur eine ganz schwache Trübung zeigte.

Um aus dem sauren Kaliumsalz die freie Säure abzuscheiden, wurde dasselbe mit der 20—30fachen Menge concentrirter Salzsäure angerieben und die Flüssigkeit wiederholt mit Aether geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand aus Wasser wiederholt umkrystallisirt. Die erhaltene Säure krystallisirte in schönen, kleinen, glänzenden Prismen, welche constant bei 289° schmolzen.

Die mit dieser Säure vorgenommenen Neutralisationsversuche und wiederholte Schwefelbestimmungen gaben allerdings Resultate, welche keinen Zweifel zulassen, dass die erhaltene Säure eine (Anhydro)-Sulphaminisophtalsäure sei.

I. 0,72 grm. Säure gebrauchten 63,6 Ccm.
$^1/_{10}$ Normalnatronlösung zur Neutralisation,
berechnet für:
Anhydrosulfaminisophtalsäure = 63,4 Ccm.
Sulphaminisophtalsänre = 58,7 Ccm.

II. 1,6288 grm. Säure erforderten 143,3 Ccm.
$^1/_{10}$ Normalnatron; berechnet für:
Anhydrosulfaminisophtalsäure = 143,5 Ccm.
Sulfaminisophtalsäure = 132,98 Ccm.

Schwefelbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Säure	Gefunden
a) 0,766 grm.	14,06 % S.
b) 0,8782 grm.	14,086 % S.

Berechnet für: Anhydrosäure 14,09 % S.
„ „ Sulfaminsäure 13,06 % S.

Die

Anhydrosulfaminisophtalsäure

krystallisirt in kleinen, glänzenden, spröden, zugespitzten Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten; sie schmilzt constant bei 289° (corr.). In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich; ein Theil Säure wird von 220 Theilen Wasser von 10° gelöst. In Aether dagegen ist sie leicht löslich. Die freie Säure giebt mit Chlorbarium keine Fällung, nach der Neutralisation mit Ammoniak scheidet sich auf Zusatz von Bariumchlorid ein schwer lösliches Bariumsalz ab. Ferner giebt die Anhydrosulfaminisophtalsäure mit Silbernitrat selbst bei grosser Verdünnung einen voluminösen, bald undeutlich krystallinisch werdenden Niederschlag. Durch diese Eigenschaften und Reactionen unterscheidet sich die Anhydrosulfaminisophtalsäure scharf von den weiter unten zu beschreibenden Sulfoisophtalsäuren.

Es wurde nun versucht, eine wirkliche Sulfoisophtalsäure durch Behandlung von reiner Isophtalsäure mit Schwefelsäure direct zu erhalten. Nach Analogie ähnlicher Fälle stand zu erwarten, dass die Sulfongruppe zu jeder Carboxylgruppe in die Metastellung treten werde, sich also aus der entstehenden Sulfoisophtalsäure die noch nicht bekannte dritte Oxyisophtalsäure werde erhalten lassen.

Die Isophtalsäure wurde durch Oxydation des Xylols mit übermangansaurem Kalium dargestellt. Das käufliche Xylol wurde zunächst der fractionirten Destillation unterworfen. Ein Theil der bei 136—142° übergegangenen Fraction wurde mit einer wässrigen Lösung von vier Theilen Kaliumpermanganat unter häufigem Umschütteln im Wasserbade ungefähr zehn Stunden lang erhitzt. Nach Zersetzung des überschüssigen Permanganats durch Alkohol wurde von dem Manganhydroxyd abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Das gesammelte Säuregemisch wurde, um die verunreinigenden Toluylsäuren zu entfernen, so lange der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, als das Destillat noch sauer reagirte. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Isophtalsäure war nun noch mit ihren Isomeren, der Phtalsäure und der Terephtalsäure verunreinigt. Die rohe Säure wurde mit Bariumcarbonat gesättigt, die Bariumsalze zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser ausgezogen, wobei das leicht lösliche Bariumsalz der Isophtalsäure in Lösung ging, während die schwer löslichen Bariumsalze der Phtalsäure und der Terephtalsäure ungelöst blieben. Die abfiltrirte concentrirte Bariumsalzlösung wurde mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Isophtalsäure schliesslich noch aus Alkohol, in welchem sie leicht löslich ist, umkrystallisirt.

Die auf diese Weise dargestellte reine Isophtalsäure wurde mit der vierfachen Menge möglichst stark rauchender Schwefelsäure gemischt, und das Gemisch in einem Kolben im Paraffinbade auf 200° sechs Stunden lang erhitzt.

Schon in der Kälte löste sich ein Theil der Isophtalsäure auf, beim Erwärmen wurde sie dann vollständig gelöst.

Nach dem mehrstündigen Erhitzen wurde die klare, dunkelbraune Lösung nach und nach mit ungefähr der doppelten Menge Wasser versetzt, es schied sich zunächst der nicht angegriffene Theil der Isophtalsäure amorph aus, beim Erkalten indessen erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wurde. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser angerieben und die durch die nicht gelöste Isophtalsäure trübe Flüssigkeit filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirte, nachdem es mit etwa einem Drittel seines Volumens concentrirter Schwefelsäure versetzt worden war, während des Erkaltens die Sulfoisophtalsäure heraus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure wurde sie fast farblos erhalten. Um die letzten Spuren von anhängender Schwefelsäure zu entfernen, wurden die Krystalle auf Thonplatten ausgebreitet, mit etwas Wasser befeuchtet und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. Die

γ-Sulfoisophtalsäure

$C_6\ H_3.\ (CO_2\ H)_2.\ SO_3\ H + 2H_2O$

krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln oder Prismen; bisweilen wurden schöne, wohlausgebildete, vierseitige, schiefe rhombische Säulen von mehr als 3 mm. Durchmesser erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie hygroscopisch und zerfliessen an feuchter Luft; bei 60—70° beginnen sie zu verwittern, jedoch ohne zu zerfallen. Kleine Mengen der entwässerten Säure schmelzen bei schnellem Erhitzen plötzlich bei 257—258° unter Bräunung; werden grössere Mengen sehr langsam erhitzt, so tritt schon bei 220° eine theilweise Verflüssigung ein. Die γ-Sulfoisophtalsäure ist in Wasser sehr leicht löslich, ungefähr in gleichen Theilen. Sie enthält 2 Molecüle Krystallwasser.

Völlig reine, von anhängender Schwefelsäure freie, gut getrocknete Säure wurde mit $^1/_{10}$ Normalnatronlösung titrirt.

1,019 grm. Säure gebrauchten zur Sättigung 109,2 Ccm.

Berechnet für 2 Molecüle H_2O — 11,46 %.

Gefunden „ „ „ „ — 12,13 %.

Die wässrige Lösung des reinen, neutralen Natriumsalzes gab mit löslichen Salzen von Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, Silber, sowie mit Quecksilberchlorid keine Fällung.

Durch eine schwach saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wurde ein sehr schön in feinen, langen Nadeln krystallisirendes Salz gefällt.

Kupfersalze gaben nur in concentrirten Lösungen einen hellblauen, krystallinischen Niederschlag, Bleisalze eine sehr schwer lösliche krystallinische Ausscheidung.

Durch Eisenchlorid entstand ein brauner, amorpher, ganz unlöslicher Niederschlag. Das primäre sulfoisophtalsaure Kalium wird durch Eisenchlorid nicht gefällt, beim Kochen jedoch scheidet sich allmälig das dreibasische Eisensalz aus.

γ-Sulfoisophtalsaures Barium.

$[C_6 H_3 . SO_3 . (CO_2)_2]_2 Ba_3 + 8H_2O$.

Es wurde durch Sättigen der krystallisirten Sulfosäure mit kohlensaurem Barium erhalten. Aus der von dem schwefelsauren Barium abfiltrirten und eingedampften Lösung krystallisirte das leicht lösliche Salz in schönen, wawellitartigen Gruppen flacher, seideglänzender Nadeln.

Zur Analyse wurde das an der Luft getrocknete Salz verwendet.

1,3938 grm. Salz verloren auf 120—130° erhitzt 0,1858 grm. Wasser oder 13,3 %; berechnet für $8 H_2O$ = 13,83 %.

0,597 grm. lufttrocknes Salz gaben 0,398 $SO_4 Ba$ = 39,2 % Ba; berechnet = 39,48 % Ba.

Neutrales γ-sulfoisophtalsaures Kalium

wurde aus dem Bariumsalz und kohlensauren Kalium erhalten. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt in derben, wasserhaltigen Prismen.

Primäres γ-sulfoisophtalsaures Kalium.

$C_6 H_3 . (CO_2 H)_2 . SO_3 K + 3 H_2 O$.

Aus einer heissen, concentrirten, wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure beim Erkalten das primäre Salz in schönen, langen, haarfeinen Nadeln ab. In Wasser ist es sehr leicht löslich, ein Theil Salz wird ungefähr von 24 Theilen Wasser von 10° gelöst.

0,8305 grm. des an der Luft getrockneten Salzes verloren bei 120—150° 0,1315 grm. Wasser oder 15,83 %; berechnet für $3 H_2 O = 15{,}9$ %.

Mit $^1/_{10}$ Normalnatronlösung titrirt, gebrauchten 0,4569 grm. des Salzes 26,7 Ccm. zur Neutralisation; es berechnen sich 27,03 Ccm.

Um die Stellung der Sulfongruppe in der γ-Sulfoisophtalsäure am Benzolringe nachzuweisen, wurde versucht, die Hydroxylgruppe an ihre Stelle einzuführen, also die entsprechende Oxyisophtalsäure zu erhalten. Da die Theorie die Existenz dreier Oxyisophtalsäuren zulässt, von denen die 1. **2**. 3. (β) Oxysäure und die 1. 3. **4**. (α) Oxysäure genügend untersucht und ihrer Constitution nach bekannt sind, die dritte mögliche 1. 3. **5**. Oxysäure aber noch nicht dargestellt war, so musste entweder eine der beiden ersteren oder eine bisher nicht bekannte Säure erhalten werden.

Das gut getrocknete, neutrale Natriumsalz der γ-Sulfoisophtalsäure wurde mit der vierfachen Menge Kaliumhydroxyd in einer Silberschale so lange geschmolzen, bis eine kleine, in Wasser gelöste Probe der Schmelze auf Zusatz von Salzsäure reichlich schweflige Säure entwickelte. Die Operation dauerte ungefähr zehn Minuten.

Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst und so lange mit Salzsäure versetzt, als noch Gasentwickelung auftrat. Aus der erkalteten Flüssigkeit hatte sich eine reichliche Menge einer Säure abgeschieden, welche abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt vollkommen rein erhalten wurde.

Die wässrige Lösung der rohen Säure gab mit Eisenchlorid eine röthliche Färbung, welche aber die öfters umkrystallisirte, reine Säure nicht zeigte, es lag also ein Gemisch von zwei Isomeren vor, die mit Leichtigkeit durch Krystallisation von einander getrennt werden konnten, da die, die rothe Färbung mit Eisenchlorid verursachende Säure, in Wasser viel leichter löslich war und in den Mutterlaugen gelöst blieb.

Die in überwiegender Menge erhaltene, mit Eisenchlorid keine Färbung gebende Säure, erwies sich als die dritte der theoretisch möglichen Oxyisophtalsäuren, die

γ-Oxyisophtalsäure.

$C_6 H_3 . COOH . COOH . OH + 2 H_2 O$.

Aus Wasser krystallisirt sie sehr schön in haarfeinen, weissen, glänzenden, verfilzten Nadeln. In kaltem Wasser ist sie nur schwierig, in heissem sehr leicht löslich. Ein Theil Säure wird bei 5° ungefähr von 3280 Theilen Wasser gelöst. Besonders schön krystallisirt sie aus verdünntem Weingeist; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt enthält die Säure zwei Molecüle Krystallwasser. 0,4175 grm. Säure verloren auf 120—150° erhitzt 0,0693 grm. Wasser oder 16,59 %; berechnet für $2 H_2 O = 16{,}51$ %.

Den Schmelzpunkt der entwässerten Säure fand ich bei 288° (corrigirt), noch unter dieser Temperatur beginnt die Säure zu sublimiren.

Mit Eisenchlorid giebt sie durchaus keine Färbung.

Die wässrige Lösung des reinen, neutralen Natriumsalzes giebt mit:

Eisenchlorid einen amorphen, rostbraunen Niederschlag, welcher selbst in heissem Wasser fast unlöslich, in überschüssigem Reagens ziemlich leicht löslich ist.

Chlorbarium fällt nach kurzer Zeit ein aus kleinen Nadeln bestehendes Bariumsalz.

Schwefelsaures Kupfer erzeugt einen hellblauen, krystallinischen Niederschlag.

Salpetersaures Silber giebt eine amorphe, in verdünnter Essigsäure unlösliche Fällung.

Essigsaures Blei giebt eine krystallinische Ausscheidung, welche sich in Essigsäure leicht löst.

Besonders charakteristisch für die γ-Oxyisophtalsäure ist die Fällung durch Zinksalze. In einer nicht zu concentrirten Lösung des Natriumsalzes entsteht durch Chlorzinklösung erst nach einiger Zeit ein aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag, welcher, einmal ausgeschieden, in Wasser fast unlöslich ist.

γ-Oxyisophtalsaures Barium.

$C_6\ H_3.\ OH.\ (CO_2)_2\ Ba + 3\ H_2\ O.$

Es wurde durch Zusatz von einer wässrigen Lösung von Chlorbarium zu einer concentrirten Lösung des Natriumsalzes erhalten. Bei ruhigem Stehen der anfangs klaren Flüssigkeit scheidet sich das in kleinen Nadeln krystallisirende, schwer lösliche Bariumsalz ab.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz angewendet.

0,641 grm. des Salzes verloren bei 120—150° getrocknet 0,0925 grm. Wasser oder 14,43 % berechnet für $3\ H_2\ O =$ 14,55 %.

0,5725 grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,4182 grm. $SO_4\ Ba = 42{,}95$ %; berechnet $= 43{,}21$ % Ba.

γ-Oxyisophtalsaures Zink.

$C_6\ H_3.\ OH\ .\ (CO_2)_2\ Zn + 3\ H_2\ O.$

Sezt man zu der wässrigen Lösung des Natriumsalzes eine concentrirte Chlorzinklösung, so scheidet sich

auffallend langsam das neutrale in Prismen krystallisirende Zinksalz ab, welches dann in Wasser fast unlöslich ist.

0,247 grm. des Salzes verloren, auf 120—150° erhitzt, 0,0435 grm. Wasser oder 17,61 %; berechnet für $3\,H_2\,O$ = 18,06 %.

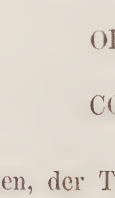
0,4137 grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1333 grm. Zn O = 25,85 % Zn; berechnet = 26,53 % Zn.

γ-Oxyisophtalsäure-Diäthylaether.

In eine alkoholische Lösung der γ-Oxyisophtalsäure wurde so lange Salzsäuregas geleitet, als es noch absorbirt wurde. Nach längerem Stehen wurde der Alkohol bei gelinder Temperatur verdunstet, der Rückstand mit Sodalösung behandelt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der erhaltene Aethyläther krystallisirte in Prismen, welche bei 104° schmelzen.

Vergegenwärtigt man sich die Constitutionsformeln der beiden bisher bekannten Oxyisophtalsäuren, so hat die α-Oxyisophtalsäure die Formel:

während für die β-Oxyisophtalsäure nachstehende Formel erwiesen ist:



Die Constitution der dritten, der Theorie nach möglichen Oxyisophtalsäure müsste aber die Stellung 1. 3. 5. in den

Seitenketten ergeben. In der That zeigt auch die γ-Oxyisophtalsäure alle diejenigen Eigenschaften, welche sich nach Analogie anderer Phenolsäuren nach jener Constitution vorhersehen liessen:

Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. Durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 210° wird keine der beiden Carboxylgruppen abgespalten. Wurde die γ-Oxyisophtalsäure dagegen stark mit Aetzkalk erhitzt, so entstand Phenol (das daraus dargestellte Tribromphenol schmolz bei 95°). Es gelang nicht durch Mässigung der Temperatur diese Zersetzung auf die Abspaltung nur einer Carboxylgruppe, also die Bildung von Metaoxybenzoesäure, zu beschränken.

Gleichzeitig mit mir hat sich K. Heine mit der Untersuchung der γ-Sulfoisophtalsäure und der γ-Oxyisophtalsäure beschäftigt.[1])

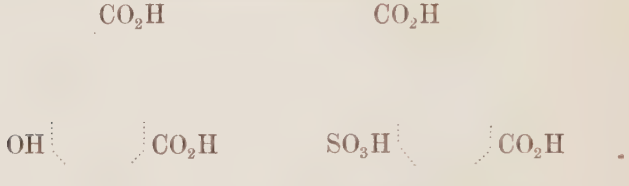
Heine erhielt durch längeres Schmelzen des primären γ-sulfoisophtalsauren Kaliums oder der reinen γ-Oxyisophtalsäure mit Kaliumhydroxyd ein Säuregemisch, welches mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung gab. Ich habe reine γ-Oxyisophtalsäure längere Zeit mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, erhielt aber ein Product, welches keine intensiv rothe, sondern nur eine dunkelbraune Färbung mit Eisenchlorid zeigte. Ich beobachtete, wie ich bereits weiter oben bemerkt habe, dass das Säuregemisch, welches aus der Schmelze des γ-sulfoisophtalsauren Natriums mit Kaliumhydroxyd abgeschieden wurde, auch eine rothe Färbung mit Eisenchlorid zeigte. Durch Umkrystallisiren konnte ich die verunreinigende Säure,

[1]) Heine's Publication (Ber. d. d. chem. Ges. XIII. S. 491) fiel fast genau mit dem Abschluss dieses Theils meiner Untersuchungen zusammen, so dass ich, da Abweichungen zwischen unseren Beobachtungen nicht bestanden, mich begnügen musste, diejenigen meiner Beobachtungen zu veröffentlichen, durch welche die von Heine gemachten eine Ergänzung erfuhren (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XIII. S. 703).

welche sich in den Mutterlaugen gelöst erhielt, abscheiden. Leider war aber die darin enthaltene Menge der Säure so gering, dass sie daraus nicht rein erhalten werden konnte; ich glaube aber aus der grösseren Löslichkeit auf β-Oxyisophtalsäure schliessen zu müssen.

Es bildet sich also wahrscheinlich bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Isophtalsäure ausser der in überwiegender Menge auftretenden γ-Sulfoisophtalsäure, noch die isomere β-Sulfoisophtalsäure.

Da die γ-Oxyisophtalsäure die Stellung 1. 3. **5**, wie gezeigt wurde, in den Seitenketten hat, so muss auch die γ-Sulfoisophtalsäure, von der sie sich ableitet, die Stellung 1. 3. **5**. in den Seitenketten haben.



γ-Oxyisophtalsäure. γ-Sulfoisophtalsäure.

Um zu der isomeren α-Sulfoisophtalsäure zu gelangen, wurde versucht, dieselbe durch Oxydation der α-Metaxylolsulfonsäure darzustellen. Reine, krystallisirte Metaxylolsulfonsäure wurde leicht aus käuflichem Xylol nach der vorzüglichen, von Herrn Professor Jacobsen angegebenen Methode in grosser Menge erhalten.

Das Natriumsalz derselben wurde in wässriger Lösung mit soviel Kaliumpermanganat im Wasserbade längere Zeit, etwa 8—10 Stunden lang erhitzt, dass die Flüssigkeit noch stark roth gefärbt blieb. Nach Zersetzung des überschüssigen Permanganats durch Alkohol wurde von dem ausgeschiedenen Manganhydroxyd abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und dann mit Salzsäure versetzt. Es schied sich ein in Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher sich als das primäre Kaliumsalz der α-Sulfoisophtalsäure erwies. Die wässrige Lösung des durch Umkrystal-

lisiren gereinigten Salzes mit einer nicht zu concentrirten Lösung von essigsaurem Blei versetzt, gab ein in Wasser fast unlösliches Bleisalz, welches durch öfteres Decantiren ausgewaschen, und, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die stark saure Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt und eingedampft. Die

α-Sulfoisophtalsäure

$C_6 H_3 . (CO_2 H)_2 . SO_3 H + 2 H_2 O$.

krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in farblosen, flachen Nadeln heraus. Leichter lässt sie sich, wie die ihr sehr ähnliche γ-Sulfoisophtalsäure, aus verdünnter Schwefelsäure krystallisiren und wird dann in kleinen, feinen Nadeln erhalten. Wird die wässrige Lösung stark durch Eindampfen concentrirt, so erstarrt die ganze dickliche Flüssigkeit unter dem Vacuum zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Die Säure ist sehr hygroskopisch und löst sich in weniger als gleichen Theilen Wasser, während die Anhydro-Sulfaminisophtalsäure sich bei 10° erst in 220 Theilen Wasser löst und sich aus dieser Lösung durch Aether ausschütteln lässt.

Der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Säure liegt zwischen 235 und 240°, während die Anhydro-Sulfaminisophtalsäure constant bei 289° schmilzt.

Die α-Sulfoisophtalsäure krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit zwei Molecülen Krystallwasser.

1,5404 grm. reiner über Schwefelsäure getrockneter Säure brauchten 163,2 Ccm. $^1/_{10}$ Normalnatronlösung zur Sättigung; nach der Formel $C_8 H_6 O_7 S + 2 H_2 O$ berechnen sich 163,9 Ccm. (Die Anhydro-Sulfaminisophtalsäure krystallisirt ohne Krystallwasser.)

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird die α-Sulfoisophtalsäure leicht in die α-Oxyisophtalsäure übergeführt.

Die wässrige Lösung der freien α-Sulfoisophtalsäure giebt selbst bei ziemlicher Verdünnung nach kurzer Zeit nach Zusatz von Chlorbarium ein schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes Bariumsalz. Die Anhydro-Sulfaminisophtalsäure zeigt diese Reaction nicht.

Dagegen giebt die α-Sulfoisophtalsäure mit Silbernitrat keine Fällung, während die Anhydro-Sulfaminisophtalsäure selbst in sehr verdünnter Lösung einen voluminösen Niederschlag mit salpetersaurem Silber giebt.

Primäres α-sulfoisophtalsaures Kalium.

$C_6\ H_3.\ (CO_2\ H)_2.\ SO_3\ Ka + 2\ H_2\ O.$

Es wird aus dem neutralen Kaliumsalz auf Zusatz von Salzsäure gefällt; es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in kleinen, glänzenden, spröden Nadeln. In Wasser ist es weit schwerer löslich, als das entsprechende primäre Kaliumsalz der γ-Sulfoisophtalsäure. Ein Theil des Salzes wird von 110 Theilen Wasser von 10° gelöst.

0,56 grm. lufttrockenes Salz verloren auf 120—150° erhitzt 0,063 grm. Wasser oder 11,25 %; berechnet für $2\ H_2\ O = 11{,}25$ %.

0,7663 grm. des bei 150° getrockneten Salzes gebrauchten, mit $^1/_{10}$ Normalnatronlösung titrirt, 53,6 Ccm., berechnet sind 53,9 Ccm.

Secundäres α-sulfoisophtalsaures Barium.

$C_6\ H_3.\ SO_3\ H.\ (CO_2)_2\ Ba + 3\ H_2\ O.$

Es wurde durch Zusatz von Chlorbarium zu einer heissen, nicht zu concentrirten Lösung des primären Kaliumsalzes erhalten. Beim Erkalten krystallisirt das Bariumsalz in schönen, feinen Nadeln heraus. Es ist in Wasser leichter löslich, als das neutrale Bariumsalz.

0,465 grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 120—150° 0,0582 grm. Wasser oder 12,51 %; berechnet für $3\ H_2\ O = 12{,}41$ %.

0,4931 grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,2973 grm. SO_4 Ba = 35,45 % Barium; berechnet 35,9 % Ba.

Tertiäres α-sulfoisophtalsaures Barium.

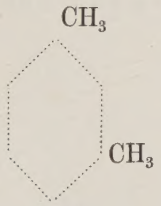
$[C_6 H_3 . SO_3 . (CO_2)_2]_2 Ba_3 + 4 H_2 O$.

Es wurde durch Sättigen der krystallisirten Sulfosäure mit reinem Bariumcarbonat erhalten. Beim Eindampfen der Lösung schied sich das sehr schwer lösliche Salz in kleinen harten farblosen Prismen ab.

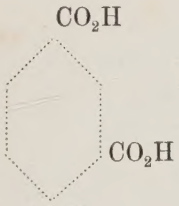
0,8392 grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 120—150° 0,0615 grm. Wasser = 7,32 %; berechnet für 4 $H_2 O$ = 7,4 %.

0,7724 grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,5957 grm. SO_4 Ba = 45,34 % Barium; berechnet = 45,8 % Ba.

Da durch sehr ausführliche Arbeiten des Herrn Professor Jacobsen die Stellung 1. 3. **4.** für die α-Metaxylolsulfonsäure erwiesen ist, so muss auch der α-Sulfoisophtalsäure die Stellung 1. 3. **4.** in den Seitenketten zukommen.



α-Metaxylolsulfonsäure.



α-Sulfoisophtalsäure.

Ihr Uebergang in die α-Oxyisophtalsäure, für welche schon von Tiemann und Reimer die Stellung 1. 3. **4.** ermittelt wurde, bestätigt jene Constitution.

Die vorliegende Arbeit wurde im hiesigen chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt, und verfehle ich nicht an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Jacobsen für die mir während meiner ganzen Studienzeit stets freundlichst ertheilten Unterweisungen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Hochachtungsvoll

Hermann Lönnies.